

518703

10 Nov 2004 PTO 20 DEC 2004

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/001776 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01F 1/00**,
B22F 9/2445468 Mülheim/Ruhr (DE). **WALDÖFNER**, Norbert
[DE/DE]; Zepemicker Strasse 83 D, 16321 Schönnow (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/003814

(74) Anwälte: **VON KREISLER**, Alek, usw.; Postfach
102241, Deichmannhaus am Dom, 50667 Köln (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2003 (12.04.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 27 779.6 21. Juni 2002 (21.06.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BÖNNEMANN**,
Helmut [DE/DE]; Grashofstrasse 82, 45133 Essen-Bre-
deney (DE). **BRIJOUX**, Werner [DE/DE]; Bachstrasse
73a, 46149 Oberhausen (DE). **BRINKMANN**, Rainer
[DE/DE]; Siepmannshof 7, 45479 Mülheim/Ruhr (DE).
MATOUSSEVITCH, Nina [DE/DE]; Scharpenberg 70a,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: MONODISPERSABLE MAGNETIC NANOCOLLOIDS HAVING AN ADJUSTABLE SIZE AND METHOD FOR
THE PRODUCTION THEREOF.(54) Bezeichnung: MONODISPERSE, MAGNETISCHE NANOKOLLOIDE EINSTELLBARER GRÖSSE UND VERFAHREN
ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to monodispersable, optionally magnetic particles containing one or more metals, optionally, protected by a secondary treatment with air, having an adjustable average particle size of between 2 and 15 nm and a narrow distribution of particle size with a standard variance of 1.6 nm at the most. The invention also relates to a method for the production of said materials. Said materials are used in an isolated form or dispersed in a solution inter alia as a sealing medium against dust and gas in magnetic fluid sealing systems (liquid O-ring) for the lubrication and bearing of rotating shafts (magnetic levitation bearings), for the magneto-optical storage of information and additionally, for the magnetic marking of cells and the separation thereof in biological samples or for the local application of medicaments.

(57) Zusammenfassung: Monodisperse, ggfs. durch Nachbehandlung mit Luft geschützte, ein- und mehrmetallische Magnetpartikel mit einer einstellbaren mittleren Partikelgröße zwischen 2 und 15 nm und einer engen Verteilung der Partikelgröße bei einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien. Diese Materialien dienen in isolierter Form oder dispergiert in Lösung u.a. als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetflüssdichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magneto-optischen Informationsspeicherung und ferner zur magnetischen Markierung von Zellen und deren Separation in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten.

WO 2004/001776 A1

Monodisperse, magnetische Nanokolloide einstellbarer Größe und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ein- und mehrmetallische, magnetische Kolloid-Partikel (z.B. Fe, Co, Fe/Co) mit einer ohne Separationsschritt (wie z.B. magnetische Trennung) zwischen 2 nm und ca. 15 nm einstellbaren mittleren Partikelgröße und einer engen Verteilung der Partikelgrößen (Standardabweichung maximal 1,6 nm) sowie ein Verfahren zur deren Herstellung. Der Vorteil der neuen Materialien liegt in ihrer hohen Sättigungsmagnetisierung sowie in ihrer besonderen Eignung zu Herstellung von hocheffizienten Ferrofluiden mit niedriger Metallkonzentration und geringer Viskosität.

Magnetische Nanokolloide sind begehrte Werkstoffe zur Produktion von Magnetofluiden. Diese finden in der Technik Anwendung als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetische Levitationslager) und zur magneto-optischen Informationsspeicherung. Anwendungen im medizinisch-pharmazeutischen Bereich sind beispielsweise magnetische Marker kranker Zellen und die magnetische Zellseparation in biologischen Proben, ferner die Lokalapplikation von Medikamenten.

Durch herkömmliche Herstellungsmethoden wurde bisher nur eine ungenügende Monodispersität der nanoskopischen Magneteilchen erreicht (Fig. 1). Dieser Mangel führt zu einer für viele Anwendungen unbefriedigenden Magnetisierung des konventionellen Materials (Kurve B in Fig. 3). Sofern nach speziellen Methoden monodisperse magnetische Partikel erzeugt werden können [V.F. Puentes, K. Krishnan, and A.P. Alivisatos, *Topics in Catalysis*, 19, 145, 2002], ist die geringe Ausbeute für praktische Anwendungen unbefriedigend.

Zur Herstellung kolloidaler Magnetmetalle, insbesondere von nanoskopischem Fe, Co, Ni, sind verschiedene Verfahren bekannt, z.B. die Salzreduktion (G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, 1994, EP 423 627 DE 4443 705 und

USP 5,620,584), die thermische, photochemische und sonochemische Zersetzung von Metall-Carbonylen und Nitrosylkomplexen [K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowias in: W. Moser (Ed.), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials, Chapter 8, pag. 197*, Academic Press, 1996; V. Bastovoi, A. Reks, L. Suloeva, A. Sukhotsky, A. Nethe, H.-D. Stahlmann, N. Buske und P. Killat, Konferenzmaterial: 8. ICMF Timisoara (1998)] sowie die Reduktion von Salzen bzw. die Zersetzung von Carbonylverbindungen in mizellaren Lösungen (O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* 275, 1997, 426). Diese Methoden führen jedoch immer zu nanoskopischen Magnetmetallkolloiden mit breiter Partikelgrößenverteilung (vgl. Figur 1). Diese eignen sich nur beschränkt für die oben genannten Anwendungsgebiete, weil eine breite Partikelgrößenverteilung bei magnetischen Materialien nur eine ungenügende Aufmagnetisierung zulässt, d.h. der Anstieg der Magnetisierungskurve ist für praktische Zwecke zu gering (B in Fig. 3).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Magnetofluide mit hoher Sättigungsmagnetisierung für industrielle Anwendungen zu produzieren. Zwar konnten T. Händel, H.-D. Stahlmann, A. Nethe, J. Müller, N. Buske und A. Rehfeld (PCT/DE97/00443) durch Anwendung spezieller, korrosionsinhibierender Tenside und Eindampfen der erhaltenen Dispersion ein Magnetofluid von bis zu 35% Volumenkonzentration ferromagnetischer Komponente herstellen, das eine Sättigungsmagnetisierung von > 100 mT aufweist; dieser Syntheseweg führt jedoch keineswegs zu Magnetpartikeln mit der gewünschten Monodispersität. Außerdem müssen diese Magnetofluide in hohen Konzentrationen angewandt werden und ergeben mithin sehr zähflüssige Ferrofluide. Einen anderen Weg, monodisperse Co-Teilchen mit einer engen Größenverteilung aus Dispersionen mit großer Sättigungsmagnetisierung zu erhalten, beschritten M. Hilgendorff, B. Tesche und M. Giersig (Aust. J. Chem. 2001, 54, S. 497 - 501), unter Anwendung der magnetischen Separation. Nach dieser Methode gewinnt man zuerst Co-Kolloide mit einer breiten Größenverteilung, woraus ein bestimmter Bereich durch die magnetische Separation herausgefiltert werden muss.

Dadurch wurde die Ausbeute an gewünschtem Material sehr gering. Nach C. Petit, A. Taleb und M. P. Pileni (J. Phys. Chem. B, Vol. 103 (11), 1999, S. 1805 - 1810) erhält man monodisperse Co-Kolloid-Partikel durch Reduktion von Co-Salzen in inversen Mizellen mit NaBH_4 . Dieses Material ist jedoch stark mit Borverbindungen verunreinigt und deshalb für eine industrielle Anwendung wenig geeignet. In WO 99/41758 sind ein- und mehrmetallische magnetische Kolloidpartikel der Größe bis zu 20nm beschrieben, deren Oberfläche mit Edelmetallen vor Korrosion geschützt ist. Gegenstand dieser Erfindung ist jedoch ausschließlich die antikorrosive Behandlung von vorgefertigten Magnetmetallkolloiden. Die Herstellung der dazu eingesetzten Magnetmetallpartikel war ausschließlich nach bekannten Verfahren erfolgt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ohne zusätzlichen Separationsschritt (wie z.B. Zentrifugieren oder magnetische Trennung) monodisperse, magnetische Nanokolloide von einstellbarer Größe herzustellen, aus denen mit Dispergiermitteln Dispersionen von hoher Sättigungsmagnetisierung für die genannten Anwendungsgebiete erzeugt werden können.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass durch Zersetzung, z.B. durch Thermolyse, Photolyse oder sonochemisch, von niedervalenten Verbindungen, wie Metallcarbonyl- oder Metallolefin-Verbindungen, von für die Bildung von ferromagnetischen Partikeln geeigneten Metallen, z. B. Fe, Co, Ni, in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung von Metallen der Gruppe 13, wie z.B. Trialkyl-Aluminium- oder Alkyl-Aluminiumhydrid-Verbindungen, magnetische Nanokolloide mit sehr enger Größenverteilung (Standardabweichung laut TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) = max. 1,6 nm) erhalten werden (s. Fig. 2), deren mittlere Partikelgröße zwischen 2 nm und ca. 15 nm, mindestens aber bis ca. 10,5 nm einstellbar ist. Die Magnetisierungskurve (A in Fig. 3) einer erfindungsgemäß hergestellten Dispersion von 10nm Cobalt-Partikeln zeigt eine Magnetisierung von 11,6 mT bei einer Konzentration von nur 0,6 Vol.-% Cobalt. Die Einstellung der mittleren Partikelgröße wird durch den Alkylrest und die Konzentration der metallorganischen Verbindung gesteuert. Werden Mischungen

niedervalenter Verbindungen von unterschiedlichen Metallen eingesetzt, entstehen mehrmetallische Magnetpartikel (Legierungspartikel).

Bei jeweils gleichem molaren Verhältnis von Co : Al von ca. 10:1 ergibt die Themolyse von Co-Carbonyl in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ eine Co-Partikelgröße von 10 nm, in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine solche von 6 nm und in Gegenwart von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ eine von 3,5 nm. Verändert man bei $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ das molare Verhältnis von Co : Al im Ansatz von 12:1 auf 0,5:1, so verringert sich die Partikelgröße von 10 auf 5,4 nm

Die nach diesem Verfahren hergestellten, isolierten, monodispersen, magnetischen Nanokolloide sind zwar an Luft nicht langzeitstabil, können jedoch leicht durch eine Nachbehandlung gegen eine Totaloxidation geschützt werden. Werden vor ihrer Isolierung die Magnetpartikel im organischen Lösungsmittel durch Über- oder Durchleiten von Luft nachbehandelt, so werden Magnetteilchen erhalten, die nach Trocknung gegen Oxidation resistent sind. So konnten z.B. Cobalt-Partikel, die aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in Toluol hergestellt wurden, gegen Oxidation geschützt werden, indem das Reaktionsgemisch mittels Durchleiten von Luft nachbehandelt wurde. Die dann nach Isolierung erhaltenen Co-Partikel konnten an Luft gehandhabt werden und waren gegen Oxidation geschützt.

Die ungeschützten oder durch Nachbehandlung geschützten magnetischen Nanopartikel von wahlweise 2 nm bis 15 nm, mindestens aber bis 10,5 nm Größe lassen sich in isolierter Form einsetzen oder mit Hilfe von Dispergiermitteln (z.B. Korantin SH der Fa. BASF oder Sarcosyl der Fa. Merck) kolloidal in Lösung bringen und in Form von Magnetofluiden weiter verwenden. Ohne damit ihre Anwendungsbereiche einschränken zu wollen, seien folgende Beispiele genannt: Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichtungen (flüssiger O-Ring), Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetische Levitationslager) sowie die magneto-optische Informationsspeicherung z.B. in Compact- und Minidisks. Nach Aufbringung einer zellverträglichen Schicht (z.B. Gold, cf.

WO 99/41758) auf die Partikeloberfläche eignen sie sich ferner zur magnetischen in-vitro Markierung von Zellen und können zur magnetischen Separation markierter Zellen in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten eingesetzt werden. Die Monodispersität der erfindungsgemäß hergestellten magnetischen Nanopartikel ist für sämtliche Anwendungsgebiete von entscheidendem Vorteil.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken:

Beispiele:

Beispiel 1: Co-Kolloide einheitlicher Größe (10 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 12 : 1)

3 g (17,55 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,73 g = 0,88 ml (1,435 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300 ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 67,85 Gew.-% Co und 0,98 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von 10 nm \pm 1.1 nm (siehe Figur 2).

Beispiel 2: Co-Kolloide einheitlicher Größe (6 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 10 : 1)

3,4 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,228 g = 0,3 ml (2 mmol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 69,20 Gew.-% Co und 2,21 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von $6,15 \text{ nm} \pm 1,57 \text{ nm}$.

Beispiel 3: Co-Kolloide einheitlicher Größe (3,5 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 10 : 1)

3,4 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,144 g = 0,19 ml (2 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde.

Es enthält 34,50 Gew.-% Co und 8,44 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von $3,5 \text{ nm} \pm 0,72 \text{ nm}$.

Beispiel 4: Co-Kolloide einheitlicher Größe (5,4 nm) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch Thermolyse in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 1:2)

3,64 g (21,3 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 15,62 g (42,60 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 130 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung ohne Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die resultierende Lösung mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 9,05 Gew.-% Co und 8,76 Gew.-% Al; 65,10 Gew.-% C; 10,18 Gew.-% H und hat eine Partikelgröße von $5,4 \text{ nm} \pm 1,0 \text{ nm}$.

Beispiel 5: Fe-Kolloide einheitlicher Größe (10,5 nm) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Thermolyse in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Fe : Al = 10 : 1)

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) 0,88 ml (0,73 g, 2 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300 ml Toluol gelöst und anschließend 2,7 ml (3,92 g, 20 mmol) flüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zugegeben. Für 6 h auf 110 °C wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren (keine magnetische Rührung) bis zum Rückfluss erhitzt, anschließend die Badtemperatur zunächst für 1 h auf 130 °C gebracht und danach noch für 1h auf 150 °C erhöht. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur lässt man die erhaltene Suspension über Nacht

weiterrühren. Unter Verfärbung nach tiefbraun bildet sich eine Dispersion und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Nach Abdekantieren des Lösemittels wurden die Fe-Partikel durch Zugabe des Dispergiermittels N-Lauroylsarcosin-Na-Salz (Sarcosyl der Firma Merck) in Toluol repeptisiert und man erhält ein langzeitstables Fe-Magnetofluid der Größe $10,5 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$.

Beispiel 6: Monodisperses Co-Kolloid (3,4 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$

3,42 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 250 ml Kolben bei Raumtemperatur mit 2 g einer 50%igen Lösung von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ (7 mmol) in Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 5 h auf 110°C bis zum Rückfluss erhitzt. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 1 ml (0,89 g, 2,5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 30 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid der Größe $3,4 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ erhalten wurde.

Beispiel 7: Vergleichsbeispiel: Co-Kolloide nach herkömmlicher Methode

3 g (17,55 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur in 300 ml Toluol unter Zugabe von 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) gelöst. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110°C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150°C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung eine tiefschwarz-braune Reaktionsmischung.

Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und weiteren 16 h Rühren erhält man das Co-Magnetofluid mit einer breit gestreuten Co-Partikelgrößenverteilung zwischen 1.8 und 15 nm (Fig. 1).

Beispiel 8: Monodisperses Ni-Kolloid (2,5 nm) durch Thermolyse von Ni(COD)_2 in Gegenwart von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$

0,275 g (1 mmol Ni) festes Ni(COD)_2 werden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben in 300ml Toluol bei Raumtemperatur mit 0,228 g = 0,3 ml (2 mmol) $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wird die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluss erhitzt. Hierbei bildet sich eine tiefbraunschwarze Reaktionsmischung. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und von allem Flüchtigen im Vakuum (10 - 3 mbar) befreit. Der verbleibende Rückstand (Ni-Partikel) wird mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein tief schwarzbraun gefärbtes Ni-Magnetofluid der Partikelgröße von 2,5 nm \pm 0,8 nm erhalten wird.

Beispiel 9: Co-Kolloide einheitlicher Größe (10 nm) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al(C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 10 : 1) und Nachbehandlung mit Luft

17,1 g (100 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 4,4 ml (10 mmol) $\text{Al(C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300 ml Toluol versetzt (Anfangsverhältnis Co:Al = 10:1). Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 18 h auf 110 °C erhitzt. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden weitere 1,5 ml $\text{Al(C}_8\text{H}_{17})_3$ zu der Lösung gegeben. Danach wurde die Lösung wieder auf 110 °C erhitzt und für 3 h auf 110 °C gehalten. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde

anschließend durch Durchleiten von Luft (ca. 5 h) oxidiert und ca. 16 h gerührt. Nach Absitzen des Niederschlags über 3 h wurde die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert.

3 g der getrockneten Co-Partikel wurden mit 10 ml einer 3%-igen Lösung des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde.

Beispiel 10: Co-Kolloide einheitlicher Größe (8 nm) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 5 : 1) und Nachbehandlung mit Luft

8,8 ml (20 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in 300 ml Toluol gelöst und in einen 500 ml Dreihalskolben gefüllt. Die Lösung wurde auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 17,1 g festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (100 mmol Co; Anfangsverhältnis Co:Al = 5:1) zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 110 °C erhitzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 18 h auf 110 °C gehalten. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 200 ml der klaren Lösung abdekantiert und weitere 1,5 ml $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, gelöst in 200 ml Toluol, zu dem Gemisch gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch wieder auf 110 °C erhitzt und für 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde anschließend durch Durchleiten von Luft (ca. 5 h) oxidiert und ca. 16 h gerührt. Nach Absitzen des Niederschlags über 2 h wurde die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert und die Co-Partikel mehrfach mit Toluol gewaschen.

3 g der getrockneten Co-Partikel wurden mit 10 ml einer 3%-igen Lösung des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde.

Patentansprüche:

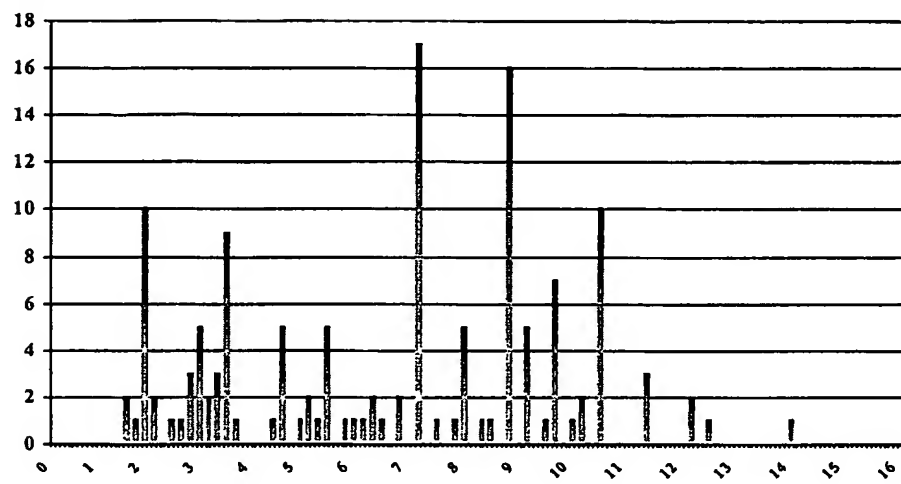
1. Verfahren zur Herstellung von Magnetpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnetpartikel durch Zersetzung von niedervalenten Verbindungen der Metalle der Magnetpartikel in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe 13 erzeugt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erzeugten Magnetpartikel eine mittlere Partikelgröße zwischen 3 und 15 nm und eine Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, wobei die mittlere Partikelgröße durch Art und Konzentration der eingesetzten metallorganischen Verbindung eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei als metallorganische Verbindung eine Organoaluminiumverbindung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei als niedervalente Verbindungen solche des Eisens, Cobalts oder Nickels oder Mischungen davon eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Carbonylverbindungen des Eisens, Cobalts oder Nickels eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Olefinverbindungen des Eisens, Cobalts oder Nickels eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als Organoaluminiumverbindung ein Aluminiumtrialkyl oder ein Alkyl-Aluminiumhydrid eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Zersetzung durch Thermolyse erfolgt
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Zersetzung durch Photolyse oder sonochemisch erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, wobei die erzeugten Magnetpartikel im organischen Lösungsmittel durch Nachbehandlung mit Luft geschützt werden.
12. Ein- oder mehrmetallische Magnetpartikel mit einer durch TEM bestimm- baren mittleren Partikelgröße zwischen 2 und 15 nm und einer Partikel- größenverteilung mit einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm.
13. Magnetpartikel nach Anspruch 12, die Eisen, Cobalt oder Nickel enthalten.
14. Magnetpartikel nach Anspruch 12 bis 13, die entsprechend Anspruch 11 durch Nachbehandlung mit Luft geschützt sind.
15. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 12 bis 14 zur Herstellung von Magnetofluiden mit hoher Sättigungsmagnetisierung mit Hilfe von Dispergiermitteln.
16. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 12 bis 14 nach Aufbringung einer zellverträglichen Beschichtung als magnetische Zellmarkierung.
17. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 12 bis 14 zur magnetischen Zellseparation.

18. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 12 bis 14 zur magnetooptischen Informationsspeicherung.

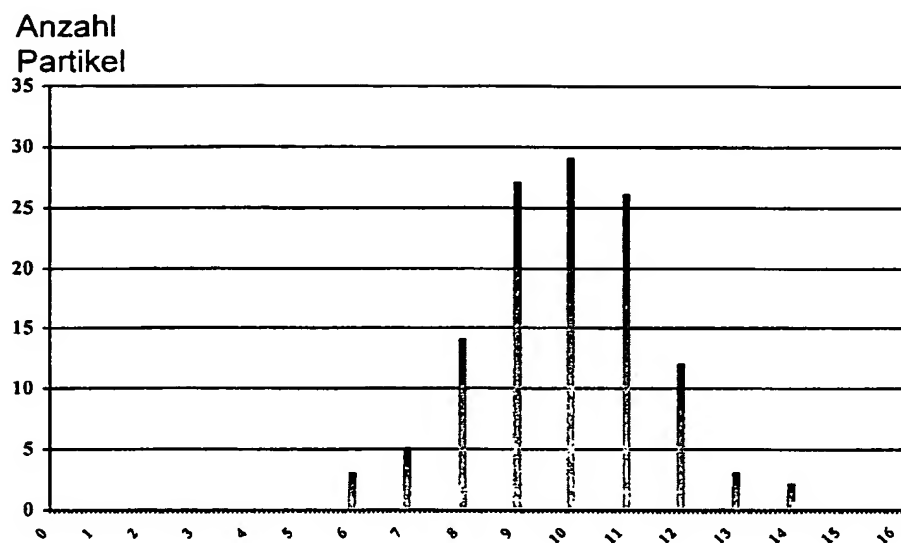
Figur 1/3

Anzahl
Partikel



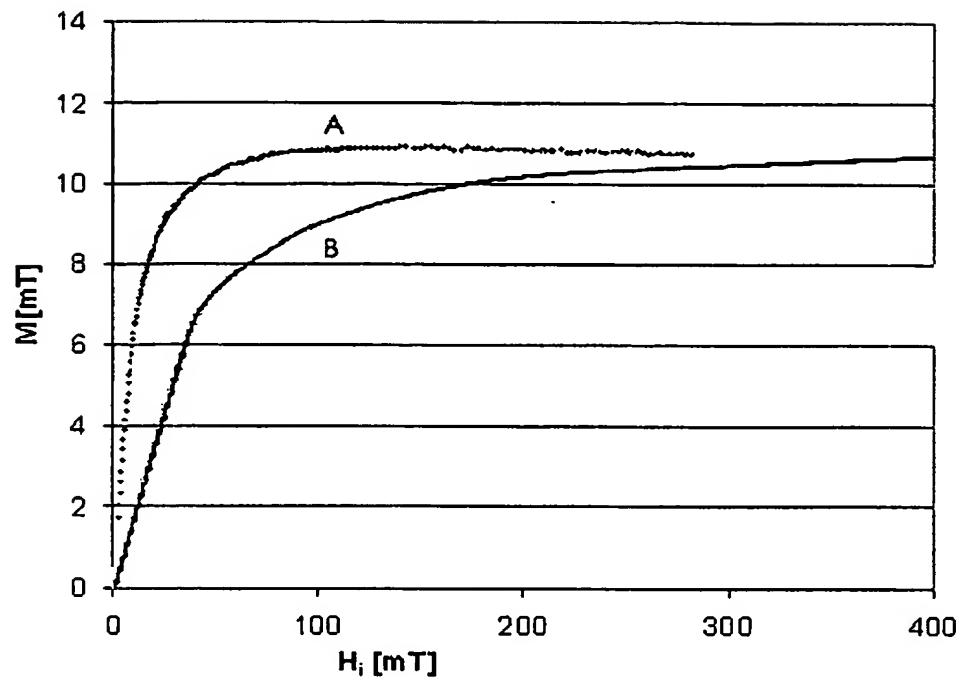
Übliche Partikelgrößenverteilung nach dem Stand der Technik
(aus Vergleichsbeispiel 6 für ein Co-Magnetofluid)

Figur 2/3



Partikelgrößenverteilung des erfindungsgemäßen Co-Magnetfluid
(Beispiel 1)

Figur 3/3



- A) Magnetisierungskurve eines erfindungsgemäß hergestellten
10 nm Co- Magnetofluids
- B) Magnetisierungskurve eines herkömmlichen 10 nm
Co- Magnetofluids

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 03/03814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01F1/00 B22F9/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 423 627 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application claim 1; examples 4,10,11,17,19,20 ---	1,2,5,9, 12,13
A	CAO X ET AL: "Controlling the particle size of amorphous iron nanoparticles" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NOV. 1995, MATER. RES. SOC, USA, vol. 10, no. 11, pages 2952-2957, XP008020220 ISSN: 0884-2914 the whole document --- -/--	1,5,6,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2003

Date of mailing of the international search report

06/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/03814

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUN S ET AL: "COMPOSITIONALLY CONTROLLED FEPT NANOPARTICLE MATERIALS" IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, IEEE INC. NEW YORK, US, vol. 37, no. 4, PART 1, July 2001 (2001-07), pages 1239-1243, XP001110475 ISSN: 0018-9464	12,13
A	page 1239 -page 1240, column 1, paragraph 1 -----	1,2,5,6, 9,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/03814

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0423627	A	24-04-1991	DE	3934351 A1	18-04-1991
			AT	121330 T	15-05-1995
			CA	2027257 A1	15-04-1991
			DE	59008929 D1	24-05-1995
			DK	423627 T3	04-09-1995
			EP	0423627 A1	24-04-1991
			ES	2070970 T3	16-06-1995
			IE	903660 A1	24-04-1991
			JP	3134106 A	07-06-1991
			US	5580492 A	03-12-1996
			US	5308377 A	03-05-1994

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PO 03/03814

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01F1/00 B22F9/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 423 627 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24. April 1991 (1991-04-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 4,10,11,17,19,20 ---	1,2,5,9, 12,13
A	CAO X ET AL: "Controlling the particle size of amorphous iron nanoparticles" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NOV. 1995, MATER. RES. SOC, USA, Bd. 10, Nr. 11, Seiten 2952-2957, XP008020220 ISSN: 0884-2914 das ganze Dokument --- -/--	1,5,6,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decanniere, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SUN S ET AL: "COMPOSITIONALLY CONTROLLED FEPT NANOPARTICLE MATERIALS" IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, IEEE INC. NEW YORK, US, Bd. 37, Nr. 4, PART 1, Juli 2001 (2001-07), Seiten 1239-1243, XP001110475 ISSN: 0018-9464	12,13
A	Seite 1239 -Seite 1240, Spalte 1, Absatz 1 -----	1,2,5,6, 9,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/03814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0423627 A	24-04-1991	DE 3934351 A1	18-04-1991
		AT 121330 T	15-05-1995
		CA 2027257 A1	15-04-1991
		DE 59008929 D1	24-05-1995
		DK 423627 T3	04-09-1995
		EP 0423627 A1	24-04-1991
		ES 2070970 T3	16-06-1995
		IE 903660 A1	24-04-1991
		JP 3134106 A	07-06-1991
		US 5580492 A	03-12-1996
		US 5308377 A	03-05-1994
